

(18)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11073975 A

(43) Date of publication of application: 16.03.99

(51) Int. Cl.

H01M 8/02

H01M 8/12

(21) Application number: 09233441

(22) Date of filing: 29.08.97

(71) Applicant: MITSUBISHI HEAVY IND LTD

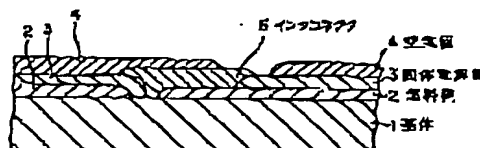
(72) Inventor: YAMASHITA AKIHIRO  
HASHIMOTO TSUTOMU(54) MANUFACTURE OF CELL OF SOLID  
ELECTROLYTE FUEL CELLpressure for reducing the formation of  $\text{CrO}_3$ , and  
denseness is promoted

(57) Abstract

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To improve the denseness of an interconnector, without adversely affecting thermally other members by laminating a plurality of single elements consisting of a fuel electrode, a solid electrolyte and an air electrode on a base substance, connecting each single element by the interconnector, and integrally sintering this in a gas flow having a low oxygen partial pressure.

**SOLUTION:** A plurality of fuel electrodes 2 are formed on a base substance 1 at prescribed intervals. A solid electrolyte 3 is formed on each of the fuel electrodes 2, and a porous air electrode 4 is formed on each solid electrolyte 3. An interconnector 5, consisting of a  $\text{LaCrO}_3$  base perovskite oxide, is formed between respective single elements consisting of the fuel electrode 2, the solid electrolyte 3 and the air electrode 4 so as to electrically connect the single elements to each other. This is integrally sintered in an air flow with low oxygen partial pressure. The reaction of  $\text{LaCrO}_3$  with oxygen is suppressed through the sintering in the air flow with low oxygen partial



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-73975

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 M 8/02  
8/12

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02  
8/12

E

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-233441

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月29日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 山下 晃弘

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内

(72) 発明者 橋本 勉

長崎県長崎市深堀町5丁目717番1号 三  
菱重工業株式会社長崎研究所内

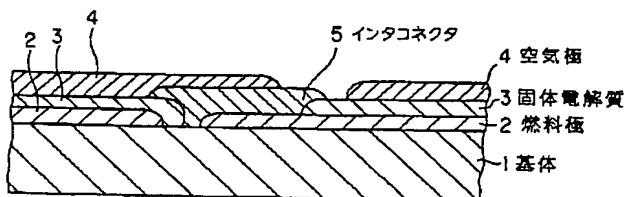
(74) 代理人 弁理士 光石 俊郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池のセルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 他の部材に熱的に悪影響を与えることなくインタコネクタの緻密性を向上させることができる固体電解質型燃料電池のセルの製造方法を提供する。

【解決手段】 基体1上に設けられた燃料極2、固体電解質3および空気極4からなる複数の単素子間をインタコネクタ5で電氣的に接続したセルをスラリー体焼結法で製造する固体電解質型燃料電池のセルの製造方法であって、当該セルを低酸素分圧の気流中(5%水素-窒素気流中)で一体焼結する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基体上に設けられた燃料極、固体電解質および空気極からなる複数の単素子間をインタコネクタで電氣的に接続したセルをスラリー焼結法で製造する固体電解質型燃料電池のセルの製造方法であって、当該セルを低酸素分圧の気流中で一体焼結することを特徴とする固体電解質型燃料電池のセルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質型燃料電池のセルの製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】固体電解質型燃料電池は、固体電解質を多孔質性の空気極および燃料極で挟んだ単素子を多孔質性の基体上に上記燃料極を当接させるように複数配設し、当該単素子間をインタコネクタで電氣的に接続して構成したセルを備えてなっている。

【0003】このようなセルは、燃料極、固体電解質、空気極、インタコネクタの各材料のスラリーを基体上にそれぞれ被覆した後、約 1400℃で一体的に焼結（スラリー焼結法）して成膜することにより製造される。

【0004】このようなセルを備えた固体電解質型燃料電池では、基体の外側に空気や酸素などの酸化ガスを流通させ、基体の内側に水素やメタンなどの燃料ガスを流通させる一方、温度を約 800～1000℃まで上昇させると、燃料ガスが基体および燃料極を透過すると共に、酸化ガスが空気極を透過して、これらガスが固体電解質で電気化学的に反応し、電力を得ることができる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述したような固体電解質型燃料電池のセルにおいて、そのインタコネクタには、電子導電性はもちろんのこと、他の部材との作動雰囲気下での未反応性および熱膨張率の同等性を始めとして、酸化雰囲気（酸化ガス）と還元雰囲気（燃料ガス）との遮断性（緻密性）などが要求されるため、LaCrO<sub>3</sub>系のペロブスカイト型酸化物が用いられている。しかしながら、発電性能をさらに向上させるため、上記インタコネクタの緻密性（焼結密度）をさらに高めようとすると、上記酸化物材料が難焼結性であることから、1600℃以上の温度で焼結しなければならず、他の部材に熱的に悪影響を与えてしまうという問題を生じていた。

【0006】このようなことから、本発明は、他の部材に熱的に悪影響を与えることなくインタコネクタの緻密性を向上させることができる固体電解質型燃料電池のセルの製造方法を提供することを目的とした。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】前述した課題を解決するための、本発明による固体電解質型燃料電池のセルの製造方法は、基体上に設けられた燃料極、固体電解質およ

び空気極からなる複数の単素子間をインタコネクタで電氣的に接続したセルをスラリー焼結法で製造する固体電解質型燃料電池のセルの製造方法であって、当該セルを低酸素分圧の気流中で一体焼結することを特徴とする。

## 【0008】

【発明の実施の形態】本発明による固体電解質型燃料電池のセルの製造方法の実施の形態を図 1 を用いて説明する。なお、図 1 は、その方法により製造されたセルの要部の概略構成図である。

【0009】図 1 において、1 は基体、2 は燃料極、3 は固体電解質、4 は空気極、5 はインタコネクタである。

【0010】基体 1 は、ジルコニア酸化物などからなる多孔質体であり、板状または管状をなしている。燃料極 2 は、基体 1 上に所定の間隔で複数成膜されている。固体電解質 3 は、YSZ（イットリアで安定化させたジルコニア）などからなり、燃料極 2 上にそれぞれ成膜されている。空気極 4 は、ペロブスカイト型複合酸化物からなる多孔質体であり、固体電解質 3 上にそれぞれ成膜されている。インタコネクタ 5 は、LaCrO<sub>3</sub> 系のペロブスカイト型酸化物からなり、上記燃料極 2、固体電解質 3、空気極 4 などからなる単素子間を電氣的に接続するように当該単素子間にそれぞれ成膜されている。

【0011】次に、このような構造をなすセルの本発明に基づく製造方法を説明する。従来と同様に基体 1 上に燃料極 2、固体電解質 3、空気極 4、インタコネクタ 5 の各材料のスラリーを塗布した後、これを低酸素分圧の気流中で従来と同様な温度（1400℃）で一体的に焼結することにより、緻密性（焼結密度）の高いインタコネクタ 5 を有するセルを得ることができる。

【0012】すなわち、空气中で焼結すると、インタコネクタ 5 は、LaCrO<sub>3</sub> が下記の式に示すように酸素と反応して CrO<sub>3</sub> を生じて表面から蒸発拡散させながら凝縮して焼結が進行することから、緻密化の程度が低くなってしまうものの、低酸素分圧の気流中で焼結すれば、LaCrO<sub>3</sub> の酸素との反応が抑えられて CrO<sub>3</sub> の発生が低減し、緻密化が促進されるのである。

## 【0013】

【化 1】
$$\text{LaCrO}_3 + 3/4\text{O}_2(\text{g}) = 0.5\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CrO}_3(\text{g})$$

【0014】したがって、このようなセルの製造方法によれば、他の部材に熱的に悪影響を与えることなくインタコネクタの緻密性を向上させることができる。

【0015】なお、低酸素分圧気流には、5%水素—窒素気流を適用するとよい。なぜなら、工業用の窒素ガス中には、通常、 $10^{-4} \sim 10^{-7}$  atm 程度の酸素が含まれているため、窒素ガス中に水素ガスを添加（5%程度）することにより、窒素ガス中の酸素分圧をさらに低減（ $10^{-18}$  atm 程度）することができるからであ

る。

#### 【0016】

【実施例】本発明による固体電解質型燃料電池のセルの製造方法の効果を確認するため、次のような試験を行った。

【0017】【試験体の作製】図2に示すように、円筒型（外径：20mm、内径：15mm、長さ200mm）をなす基体11の外周面の長手方向中央部分（中心から両端側へ各々50mmの範囲（計100mm））にインタコネクタ15の材料のスラリーを塗布すると共に、当該基体11の長手方向両端側（端部から中心へ50mm強の範囲）に固体電解質13の材料のスラリーを塗布した後、低酸素分圧（5%水素-窒素）の気流中、1400℃で5時間一体焼結することにより、試験体S<sub>1</sub>を作製した。なお、基体11、インタコネクタ15の材料のスラリー、固体電解質13の材料のスラリーは、以下のようにして作製した。

【0018】＜基体11＞ZrO<sub>2</sub>とCaOとの粉体を所定の割合（CaO：15～20mol%）で混合し、空気雰囲気中1500℃で5時間焼成した後、この粉体（CSZ）をボールミルで粉砕（中心粒径：約10～20μm）し、円筒型（外径：20mm、内径：15mm、長さ200mm）をなすようにバインダと共に成型して基体11を作製した。

【0019】＜インタコネクタ15の材料のスラリー＞AサイトLaへのSr置換量として10mol%となるようにLa、Sr、Crの各硝酸塩を秤量して蒸留水と共に混合し、この水溶液を空気中150～200℃で加熱して蒸発乾固させた後、空気中900℃で5時間焼成することにより、（La<sub>0.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>）CrO<sub>3</sub>となる単一のペロブスカイト型酸化物（平均粒径：0.5μm）を得た。この粉体（10wt%）と水（60wt%）と分散剤（30wt%）とを混合攪拌することによりインタコネクタ15の材料のスラリーを作製した。

【0020】＜固体電解質13の材料のスラリー＞ZrO<sub>2</sub>とY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とを所定の割合（Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>：8mol%）で混合し、この混合酸化物と（10wt%）と水（60wt%）と分散剤（30wt%）とを混合攪拌することにより固体電解質13の材料のスラリーを作製した。

【0021】【比較体の作製】試験体S<sub>1</sub>と同様な基体11に、試験体S<sub>1</sub>と同様なインタコネクタ15および固体電解質13の材料のスラリーを試験体S<sub>1</sub>の作製の場合と同様にして塗布した後、空気中、1400℃で5時間一体焼結することにより、比較体S<sub>2</sub>を作製した。

【0022】【試験方法】図3に示すように、試験体S<sub>1</sub>の両端側に金属製のスリーブ101を取り付け、これを金属製の容器102内にセットし、水素ガス送給装置103で一方のスリーブ101から試験体S<sub>1</sub>の内側に水素ガスを200cc/minで送給すると共に、窒素ガス送給装置104で容器102内に、すなわち、試験

体S<sub>1</sub>の外側に窒素ガスを200cc/minで送給し、他方のスリーブ101に流出してくるガスの流量をガスメータ105で計測しながら当該ガスの組成をガスクロマトグラフ106で分析する共に、容器102内から外部に流出してくるガスの流量をガスメータ107で計測しながら当該ガスの組成をガスクロマトグラフ108で分析することにより、試験体S<sub>1</sub>の内部から外部へ漏出する水素リーク率を求めた。なお、比較体S<sub>2</sub>においても、上述と同様にして水素リーク率を求めた。

【0023】【試験結果】上述したようにして試験を行ったところ、比較体S<sub>2</sub>では、水素リーク率が約25%となるのに対し、試験体S<sub>1</sub>では、水素リーク率が約1.3%となり、比較体S<sub>2</sub>の約1/20となった。

【0024】以上のことから、低酸素分圧の気流中で一体焼結することにより、焼結温度を上げることなくインタコネクタ（LaCrO<sub>3</sub>系のペロブスカイト型酸化物）の焼結密度を高めて緻密性を向上できることが確認できた。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明による固体電解質型燃料電池のセルの製造方法では、基体上に設けられた燃料極、固体電解質および空気極からなる複数の単素子間をインタコネクタで電氣的に接続したセルをスラリー一体焼結法で製造する固体電解質型燃料電池のセルの製造方法であって、当該セルを低酸素分圧の気流中で一体焼結することから、焼結温度を上げることなくインタコネクタの焼結密度を高めることができるので、他の部材に熱的に悪影響を与えることなくインタコネクタの緻密性を向上させることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による固体電解質型燃料電池のセルの製造方法の実施の形態により製造されたセルの要部の概略構造図である。

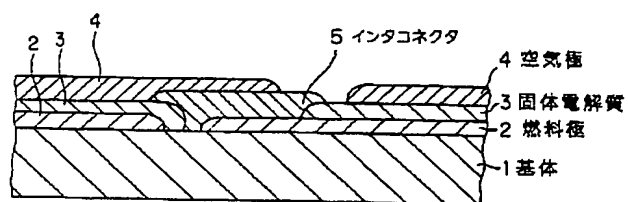
【図2】効果確認試験に用いた試験体の概略構造図である。

【図3】効果確認試験の説明図である。

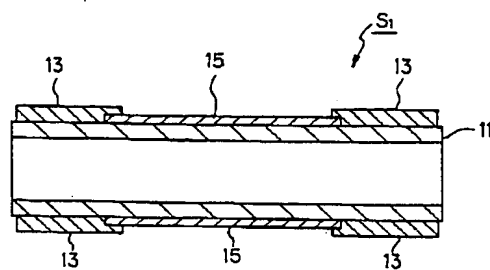
#### 【符号の説明】

1. 11 基体
- 2 燃料極
3. 13 固体電解質
- 4 空気極
5. 15 インタコネクタ
- 101 スリーブ
- 102 容器
- 103 水素ガス送給装置
- 104 窒素ガス送給装置
- 105, 107 ガスメータ
- 106, 108 ガスクロマトグラフ
- S<sub>1</sub> 試験体
- S<sub>2</sub> 比較体

【図 1】



【図 2】



【図 3】

